



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 229/26, C11D 1/88, 1/90, C07C 229/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/31890 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. September 1997 (04.09.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00055 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Januar 1997 (09.01.97) (30) Prioritätsdaten: 196 08 117.3 2. März 1996 (02.03.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; DPA-Patentwesen/PB 15, D-45764 Marl (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KWETKAT, Klaus [DE/DE]; Münsterstrasse 9, D-44534 Lünen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: BETAINE GEMINI SURFACTANTS MADE FROM AMINES (54) Bezeichnung: BETAIN-GEMINITENSIDE AUF DER BASIS VON AMINEN (57) Abstract <p>The invention concerns amphoteric amphiphilic compounds with at least two hydrophilic groups and at least two hydrophobic groups, the molecule being made up of two complete surfactant units bound to each other. The compounds can be combined with all current anionic, non-anionic, cationic and ampholytic surface-active agents. The amphoteric amphiphilic surface-active compounds described are particularly suitable for use as emulsifiers, anti-foaming agents, detergents, dispersants and hydrotropic agents in industry and in the home, for instance in the metalworking field, in ore extraction, in the washing and cleaning of textiles, hard surfaces, the skin and the hair, and in cosmetics.</p></p> <p>(57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft amphiphile amphotere Verbindungen mit mindestens zwei hydrophilen und mindestens zwei hydrophoben Gruppen, die so aufgebaut sind, daß jeweils komplette Tenseinheiten miteinander verknüpft sind. Die Verbindungen können mit allen gängigen anionischen, nichtionischen, kationischen und ampholytischen grenzflächenaktiven Substanzen kombiniert werden. Die amphiphilen amphoteren grenzflächenaktiven Verbindungen eignen sich insbesondere als Emulgatoren, Demulgatoren, Detergenzien, Dispergatoren und Hydrotropica in Industrie und Haushalt, beispielsweise auf den Gebieten Metallbearbeitung, Erzgewinnung, Waschen und Reinigen von Textilien, von harten Oberflächen, von Haut- und Haar und Kosmetik.</p></p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Betain-Geminitenside auf der Basis von Aminen

Die Erfindung betrifft amphotere Tenside mit mindestens zwei hydrophilen
5 und mindestens zwei hydrophoben Gruppen (Betain-Geminitenside), die so
aufgebaut sind, daß jeweils komplette Tensideinheiten miteinander verknüpft
werden.

Als amphiphile Substanzen sind eine große Vielfalt an anionischen, katio-
10 nischen, nichtionischen und zwitterionischen Verbindungen bekannt. Die
weitaus meisten dieser Substanzen bestehen aus einer hydrophilen Kopfgruppe
und wenigstens einem hydrophoben Teil. Aus ökologischen Gründen z. B.
bezüglich der Verringerung des Verpackungs- und Transportaufwandes sowie
15 hinsichtlich einer sparsamen Rohstoffnutzung gibt es die Notwendigkeit, im-
mer größere Wirkung pro Masse an eingesetzter Substanz zu erzielen. Da eine
Optimierung durch Mischung von amphiphilen Substanzen nur begrenzt weiter-
führt, sind neue amphiphile Substanzen mit einem höheren Wirkungsgrad
erforderlich. Es müssen daher insbesondere Stoffe mit niedrigeren kriti-
schen Mizellbildungskonzentrationen und niedrigeren Grenzflächenspannungen
20 gefunden werden, um die Einsatzmengen an Wirksubstanz deutlich reduzieren
zu können. Zudem müssen sie leicht, am besten aus leicht zugänglichen
Ausgangssubstanzen, erhältlich sein.

Erste Lösungsansätze in Richtung auf leistungsfähigere amphiphile Sub-
25 stanzen durch Verdoppelung eines Teils der Struktur (hydrophile Kopfgruppe,
hydrophobe Gruppe) sind bereits bekannt. So können kationische grenz-
flächenaktive Verbindungen durch die Addition von langkettigen Alkylhaloge-
niden an permethylierte Alkylendiamine erhalten werden [R. Zana, M.
Benrraou, R. Rueff, Langmuir, 7 (1991) 1072; R. Zana, Y. Talmon, Nature,
30 362 (1993) 228; E. Alami, G. Beinert, P. Marie, R. Zana, Langmuir, 9 (1993)
1465]. Offenbar ist eine Leistungssteigerung bei grenzflächenaktiven
Verbindungen durch die geeignete Verknüpfung mehrerer Tensideinheiten (aus
hydrophiler Kopfgruppe und hydrophober Kette) möglich [R. Zana, H. Levy, D.
Papoutsis, G. Beinert, Langmuir, 11 (1995) 3694.].

35

Da amphotere Verbindungen als besonders hautmild bekannt sind, bestand
somit insbesondere die Aufgabe, amphotere grenzflächenaktive Verbindungen
herzustellen, die wenigstens zwei hydrophile und wenigstens zwei hydrophobe

Gruppen aufweisen, wobei die amphiphilen Verbindungen einen sehr hohen Wirkungsgrad, bezogen auf die Einsatzmenge, haben, und die darüber hinaus aus technisch leicht verfügbaren Rohstoffen ohne unerwünschte Nebenprodukte hergestellt werden können. In der Offenlegungsschrift DE 43 09 900 sind

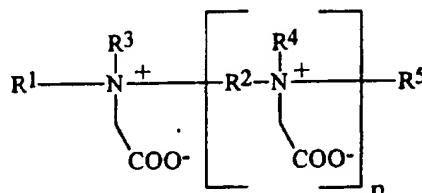
5 amphotere Tenside beschrieben, die zwei oder mehr hydrophile Gruppen enthalten können, doch führt die Art der Verknüpfung der dort beschriebenen Struktureinheiten nicht zu einer Leistungssteigerung im Vergleich zu monomeren amphoteren Tensiden.

10 Die Aufgabe der Leistungssteigerung wird erfindungsgemäß durch amphotere Verbindungen mit mindestens zwei hydrophilen und mindestens zwei hydrophoben Gruppen gelöst, die so aufgebaut sind, daß jeweils komplette Tensideinheiten miteinander verknüpft sind. Gegenstand der Erfindung sind also Verbindungen gemäß der Formel (I):

15

Formel (I):

20



Hierbei steht R^1 für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, cyclischen oder acyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis

25 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen Spacer mit 2 bis 200 Atomen, R^3 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^4 unabhängig von den anderen Substituenten für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, cyclischen oder acyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^5 für ein Wasser-

30 stoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. n kann Werte von 1 bis 100 000 annehmen, bevorzugt von 1 bis 1 000, besonders bevorzugt von 1 bis 100 und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 10, wobei auch Gemische verschiedener Homologer auftreten können. Deshalb kann n im Mittel auch gebrochene Werte annehmen.

35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) können in Gemischen mit Derivaten auftreten, die von der Formel (I) hinsichtlich des Alkylierungs- bzw. Protonierungsgrades sowie hinsichtlich des Carboxymethylierungsgrades

abweichen, was z. B. herstellungsbedingt durch nicht vollständige Umsetzung der Fall sein kann.

Der Spacer R^2 ist Teil eines kommerziell erhältlichen Diamins oder eines
5 linearen, verzweigten oder cyclischen Polyethylenimins oder Polyethylen-
amins (mit mittleren Molmassen von 100 bis 100 000). Bevorzugte Typen
zeichnen sich jedoch durch eine mittlere Molmasse von unter 10 000 aus.
Bevorzugte Spacereinheiten beinhalten verzweigte oder unverzweigte Kohlen-
wasserstoffketten wie z. B. $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$,
10 $-(CH_2)_6-$, $-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_3-$, weiterhin $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$,
 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$,
 $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-$,
 $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2$. Der Spacer enthält 0 oder 1 bis 30
Sauerstoffatome, bevorzugt 1 bis 12 Sauerstoffatome, und 0 oder 1 bis 30
15 Stickstoffatome, bevorzugt 1 bis 12 Stickstoffatome.

Es können auch Mischungen der oben genannten Verbindungen hergestellt und
verwendet werden.

20 Die amphiphilen grenzflächenaktiven Verbindungen gemäß dieser Erfindung
eignen sich insbesondere als Emulgatoren, Demulgatoren, Detergenzien,
Dispergatoren und Hydrotropica in Industrie und Haushalt, beispielsweise
auf den Gebieten Metallbearbeitung, Erzgewinnung, Oberflächenveredelung,
Waschen und Reinigen von Textilien oder harten Oberflächen, insbesondere
25 als manuelles Spülmittel, sowie Waschen und Reinigen von Haut und Haar,
Kosmetik, Medizin, Agrochemikalien und Nahrungsmittelverarbeitung und -
zubereitung. Hierbei können sie mit allen gängigen anionischen, nicht-
ionischen, kationischen und ampholytischen grenzflächenaktiven Substanzen
kombiniert werden.

30 Ohne Formulierungen mit den erfindungsgemäßen Tensiden darauf einzuschrän-
ken seien für Kombinationen als Beispiele für nichtionische grenzflächen-
aktive Substanzen Fettsäureglyceride, Fettsäurepolyglyceride, Fettsäurees-
ter, Alkoxylate höherer Alkohole, alkoxylierte Fettsäureglyceride, Poly-
oxyethylenoxypropylenglykolfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfett-
35 säureester, Polyoxyethylen-Rhizinusöl- oder gehärtete Rhizinusölderivate,
Polyoxyethylenlanolinderivate, Polyoxyethylenfettsäureamide, Polyoxy-
ethylenalkylamine, Derivate von Alkanolaminen, Alkylaminooxide, Derivate von

Eiweißhydrolysaten, Hydroxymischether, Alkylpolyglycoside und Alkylglucamide (z. B. N-Methyl-alkylglucamide) sowie nichtionische Gemin tenside, bzw. verbrückte nichtionische Tenside (wie in WO 95/19951 (Polyhydroxyaminverbindungen), WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 sowie WO 5 95/20026 beschrieben) genannt.

Als Beispiele für anionische grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Seifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfonate, α -Olefinsulfonate, α -Sulfofettsäurederivate 10 (einschließlich der in WO 93/25646 beschriebenen), Sulfonate höherer Fettsäureester, höhere Alkoholsulfate (primär und sekundär), Alkoholethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Sulfate von alkoxylierten Carbonsäurealkanolamiden, Salze von Phosphateestern, Tauride, Isethionate, lineare Alkylbenzolsulfonate, verbrückte Alkylbenzolsulfonate (wie DOWFAX-Typen der Firma 15 Dow), Alkylarylsulfonate, Sulfate der Polyoxyethylenfettsäureamide und Derivate von Acylaminosäuren, Alkylethercarbonsäuren, Alkyl- und Dialkylsulfosuccinate, Alkenylsulfosuccinate, Alkyl- oder Alkenylsarcosinate und sulfatierte Glycerinalkylether und Gemin tenside, wie sie in der deutschen Patentanmeldung 195 05 368.0 beschrieben werden, genannt.

20

Als Beispiele für kationische gängige grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkyldimethylbenzylammoniumsalze, Alkylpyridiniumsalze, quaternierte Fettsäureester von Alkanolaminen, 25 Alkylisochinoliniumsalze, Benzethoniumchloride und kationische Acylaminosäurederivate genannt.

Als Beispiele für Ampholyte und Betaine, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Carbobetaine, wie z. B. Kokosacylamido-propyldimethylbetain, Acylamidopentandiethylbetain, Acylamidopropan-(oder 30 -ethan-)dimethyl (oder-diethyl-)betain - alle mit C-Kettenlängen zwischen 10 und 18, Sulfobetaine, Imidazolinderivate, Sojaöllipide und Lecithin genannt. Die oben erwähnten Amin-N-oxide können auch in polymerer Form vorliegen, wobei ein Verhältnis Amin- zu Amin-N-oxid von 10 : 1 bis 1 : 35 1 000 000 vorliegen muß. Die mittlere Molmasse beträgt 500 bis 1 000 000, besonders bevorzugt jedoch 5 000 bis 100 000.

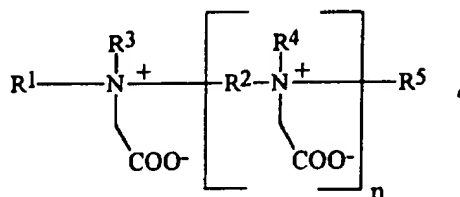
Den erfindungsgemäßen grenzflächenaktiven Verbindungen können ebenfalls

- gängige Additive zugesetzt werden. Solche Additive werden speziell für eine Formulierung ausgewählt und umfassen üblicherweise anorganische Salze, wie Natriumchlorid und -sulfat, oder auch wasserlösliche Calcium- und / oder Magnesiumsalze sowie Builder, Hydrotropica, UV-Absorber, Weichmacher, Chelatbildner, Viskositätsmodifizierer, Enzyme, Schmutzlösepolymere, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Antiredepositionsadditive, polymere Dispergatoren, optische Aufheller, Additive zur Schaumregulierung und
- 5 Riechstoffe.
- 10 Die obengenannten erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen. Ohne die Herstellung darauf einzuschränken, soll hier die Umsetzung von Di-, Oligo- oder Polyaminen mit Aldehyden einer C-Kettenlänge von 6 bis 22 genannt werden. Hier bildet sich zuerst im einfachsten Falle ein Alkylendiimin, das dann im Folgeschritt mit Wasserstoff in
- 15 Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators reduziert wird und im letzten Schritt mit Chloressigsäure oder ihrem Alkalisalz, insbesondere Natriumsalz, carboxymethyliert wird. Auf diese Weise kann man sicherstellen, daß die Tensideinheiten recht selektiv gebildet werden.
- 20 Die Carboxymethylierung wird bei einer Temperatur von 120 bis 160 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 115 bis 145 °C, durchgeführt. Die Reaktionszeit, die erforderlich ist, um den Gehalt an Mono- und Dichloressigsäure auf < 10 ppm zu senken, beträgt abhängig von der Reaktionstemperatur 1 bis 10 Stunden. Bevorzugt ist die Durchführung der
- 25 Reaktion in zwei Schritten.
- Die resultierenden Produkte zeichnen sich im Vergleich zu ihren konventionellen Äquivalenten durch signifikant niedrigere kritische Mizellbildungskonzentrationen sowie Oberflächenspannungen der wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäßen Tenside als auch der Grenzflächenspannungen zwischen der besagten wäßrigen Lösung und verschiedenen Ölen, wie Paraffinöl aber auch Thymianöl oder verschiedene Triglyceride, aus. Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäßen Tenside eine außerordentliche Mildheit und Hautfreundlichkeit.
- 30

Patentansprüche:

1. Amphiphile amphotere Verbindungen der Formel (I)

5



10 in der R^1 für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, cyclischen oder acyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

R^2 für einen Spacer mit 2 bis 200 Atomen,

15 R^3 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R^4 für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, cyclischen oder acyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

20 R^5 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl von 1 bis 100 000 steht, und deren Mischungen.

2. Amphiphile amphotere Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

25 daß n in der Formel (I) einen Wert von 1 bis 1 000 annimmt.

3. Amphiphile amphotere Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

30 daß der Spacer R^2 eine verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffkette enthält.

4. Amphiphile amphotere Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

35 daß der Spacer R^2 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 12 Sauerstoffatome enthält.

5. Amphiphile amphotere Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

daß der Spacer R^2 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 12 Stickstoffatome enthält.

- 5 6. Verfahren zur Herstellung der amphiphilen amphoteren Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Di-, Oligo- oder Polyamine mit Aldehyden mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen umgesetzt werden und das Umsetzungsprodukt mit Wasserstoff reduziert und mit Chloressigsäure oder ihrem Natriumsalz carboxymethyliert wird.
- 10 7. Verwendung der amphiphilen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Emulgatoren oder Demulgatoren.
- 15 8. Verwendung der amphiphilen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Hilfsmittel bei der Metallbearbeitung, Erzgewinnung oder Oberflächenveredelung.
- 20 9. Verwendung der amphiphilen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für das Dispergieren von Agrochemikalien.
- 10 10. Verwendung der amphiphilen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für das Waschen und Reinigen von Textilien.
- 25 11. Verwendung der amphiphilen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für das Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere als manuelles Spülmittel.
- 30 12. Verwendung der amphiphilen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für das Reinigen und Waschen von Haut und Haar.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 97/00055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C229/26 C11D1/88 C11D1/90 C07C229/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 137 491 A (TICOSA S.P.A.) 18 December 1968 see the whole document	1-4,8,10
P,X	EP 0 708 079 A (KAO CORP) 24 April 1996 see page 2, line 5-7; claims 1-6; examples 9,22	1-4,7-12
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 007, 31 July 1996 & JP 08 081354 A (KAO CORP), 26 March 1996, see abstract	1-4,7,8, 10-12

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 1997

Date of mailing of the international search report

14.04.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 97/00055

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 007, 31 July 1996 & JP 08 060183 A (KAO CORP), 5 March 1996, see abstract	1-4,7,8, 10-12
A	DE 902 258 C (FARBWERKE HOECHST AG) 13 May 1953 see the whole document	1,10
A	EP 0 623 587 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 9 November 1994 see abstract	1,7-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern Application No

PCT/EP 97/00055

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1137491 A		BE 673092 A	16-03-66
		CH 1609265 A	
		DE 1518383 A	21-08-69
		FR 1460199 A	08-02-67
		NL 6515637 A	02-06-66
		US 3547986 A	15-12-70

EP 0708079 A	24-04-96	WO 9501955 A	19-01-95

DE 902258 C		NONE	

EP 0623587 A	09-11-94	DE 4309900 C	30-06-94
		DE 59400126 D	28-03-96
		ES 2083881 T	16-04-96
		US 5491245 A	13-02-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00055

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
PK 6 C07C229/26 C11D1/88 C11D1/90 C07C229/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 137 491 A (TICOSA S.P.A.) 18.Dezember 1968 siehe das ganze Dokument ---	1-4,8,10
P,X	EP 0 708 079 A (KAO CORP) 24.April 1996 siehe Seite 2, Zeile 5-7; Ansprüche 1-6; Beispiele 9,22 ---	1-4,7-12
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 007, 31.Juli 1996 & JP 08 081354 A (KAO CORP), 26.März 1996, siehe Zusammenfassung ---	1-4,7,8, 10-12
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 007, 31.Juli 1996 & JP 08 060183 A (KAO CORP), 5.März 1996, siehe Zusammenfassung ---	1-4,7,8, 10-12
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3.April 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14.04.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rufet, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00055

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 902 258 C (FARBWERKE HOECHST AG) 13.Mai 1953 siehe das ganze Dokument ---	1,10
A	EP 0 623 587 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 9.November 1994 siehe Zusammenfassung -----	1,7-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00055

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1137491 A		BE 673092 A	16-03-66
		CH 1609265 A	
		DE 1518383 A	21-08-69
		FR 1460199 A	08-02-67
		NL 6515637 A	02-06-66
		US 3547986 A	15-12-70

EP 0708079 A	24-04-96	WO 9501955 A	19-01-95

DE 902258 C		KEINE	

EP 0623587 A	09-11-94	DE 4309900 C	30-06-94
		DE 59400126 D	28-03-96
		ES 2083881 T	16-04-96
		US 5491245 A	13-02-96
